

10 JUN 2006

PROCÉDÉ DE SOULUBLISATION DU POLYSTYRÈNE EXPANSÉ

La présente invention concerne un procédé de solubilisation du polystyrène expansé (PSE), permettant le recyclage des déchets à base de ce matériau. Ce procédé fait appel à l'utilisation de deux type de solvants : un solvant dit initial, permettant de déstructurer le polymère et un solvant dit complémentaire, permettant d'obtenir ledit polymère sous la forme d'une solution vraie. L'invention concerne également une solution vraie à base de PSE, susceptible d'être obtenue par ledit procédé, et qui peut être utilisée dans différentes applications telles que la formulation d'adhésif, de mastic, de joint d'étanchéité de vernis, de résines, de peinture ou de laque.

La demande internationale WO 99/07776, décrit un procédé pour recycler et valoriser des déchets de polymère expansé, notamment de polymère styrénique expansé de type polystyrène et de copolymères styréniques expansés.

Dans ce procédé, les déchets d'un polymère expansé sont incorporés à un mélange de solvants et de non-solvants, pour obtenir un gel pâteux, appelé magma, et caractérisé par un extrait sec important.

Plus particulièrement, le magma est obtenu en traitant du PSE à l'aide d'une solution de traitement comprenant une proportion majeure d'un solvant tel que l'acétone, une proportion mineure d'un lubrifiant non gras, tel que le glycérol, lequel confère un état de surface non collant, et, le cas échéant, de l'alcool en quantité suffisante pour lier le solvant et le lubrifiant.

Le magma ainsi formé, présente un volume réduit par rapport au PSE traité et une consistance non collante rendant son transport et sa manipulation aisée.

Le procédé d'obtention du magma décrit dans la demande internationale WO 99/07776 est simple et efficace. Le magma obtenu selon ce procédé peut être utilisé dans des procédés classiques d'injection, d'extrusion ou de moulage dans l'industrie de la plasturgie, en tant que matière semi-finie

BEST AVAILABLE COPY

pâteuse.

Toutefois, ce magma a tendance à se dissocier en deux phases :

- la première, en surface, est un mélange, généralement transparent, de liquides, appelé surnageant ; et
- la deuxième, sous la surface, est un amas de matière condensée, opaque et non dissoute dont l'aspect microscopique est similaire à un gel de viscosité élevé et dont les propriétés physiques sont caractéristiques d'un système hétérogène. On entend ici par le terme de « gel », une structure moléculaire dans laquelle les molécules forment un réseau tridimensionnel par interactions électrostatiques fortes (liaison ionique ou de Van der Waals) ou par réticulation, et qui résulte de la coagulation d'une solution colloïdale.

Ces différentes phases sont, généralement, difficilement miscibles, même si on exerce un travail mécanique de mélange.

Le gel, qui contient le polystyrène et représente la partie valorisable du magma, revêt un aspect inhomogène dû à l'état d'équilibre constant qui existe entre le solvant et le polystyrène gélifié. Cette inhomogénéité peut rendre difficile sa transformation industrielle en des produits tels que des adhésifs, peintures, vernis ou laques. En effet, pour préparer ces produits, il est important de pouvoir fractionner le magma autant de fois que nécessaire sans observer de variation dans sa composition ou dans celle des produits formés.

Les inventeurs ont cherché à résoudre ce problème pour fournir un produit de recyclage du PSE, qui reste homogène dans le temps et qui peut être utilisé pour préparer des produits tels que des adhésifs, peintures, vernis ou laques.

Selon un premier objet de l'invention, celle-ci concerne un procédé de solubilisation du PSE, caractérisé en ce que :

- i) on met en contact le PSE avec au moins un solvant initial permettant de faire passer le PSE d'un état solide expansé à celui d'un gel ; et
- ii) on met en contact ledit gel avec au moins un solvant complémentaire, distinct du solvant initial, permettant la solubilisation dudit gel de manière à obtenir une solution vraie.

Le solvant initial et le solvant complémentaire peuvent selon

l'invention intervenir dans le procédé dans l'ordre indiqué ou simultanément.

Par solution vraie, on entend une dispersion homogène de molécules dans un solvant. La solution vraie n'est pas colloïdale, contrairement au gel, qui est un type de colloïde dans lequel un liquide contient un solide formant un fin réseau, s'étendant de manière continue. Selon l'équilibre qui s'établit entre le solvant et le solide, l'une au l'autre des phases peut venir en excès. Dans le cas d'une solution vraie, au contraire, la phase solide disparaît et se retrouve diluée lorsqu'on ajoute un excès de solvant.

La solubilité du polystyrène dans un solvant s'explique par la neutralisation des forces d'association entre les chaînes macromoléculaires qui assurent la cohésion du polymère.

Un solvant peut être ainsi caractérisé par son paramètre de solubilité, lequel est une mesure de sa densité d'énergie interne de cohésion lui permettant de maintenir en cohésion des molécules en phase liquide.

Les paramètres de solubilité des solvants sont déterminés à partir des chaleurs de vaporisation et des volumes molaires desdits solvants par la formule de HILDEBRAND, selon l'équation suivante :

$$\delta = [(HV-RT)/V]^{1/2}$$

où :

- * HV est la chaleur latente de vaporisation (cal),
- * R est la constante des gaz parfaits (1,986),
- * T est la température en °K, et
- * V est le volume moléculaire (en cm³)

Son unité de mesure est habituellement exprimée en (cal/cm³)^{1/2}.

Chaque solvant est caractérisé par une valeur de δ spécifique, qui peut varier légèrement selon les données expérimentales à partir desquelles elle est calculée. Les valeurs mentionnées ci-après sont tirées de l'ouvrage suivant : Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites (1997), polymères en solution, Perrin, P. et Hourdet, D.

Un solvant initial et un solvant complémentaire selon l'invention sont de paramètres de solubilité différents.

Un solvant initial selon l'invention est un solvant dont le paramètre

de solubilité est supérieur au paramètre de solubilité du PSE. Généralement le solvant initial présente un paramètre de solubilité supérieur à $9,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Plus généralement, le paramètre de solubilité du solvant initial est compris dans la plage 9,6 à 11,0. Un tel solvant est également appelé solvant latent ou diluant ; il ne permet pas à lui seul de dissoudre complètement le PSE.

Les solvants utilisés sont de préférence des solvants organiques issus du raffinage/recyclage de produits pétroliers ou de produits d'origine végétale, ou bien fabriqués par des procédés biotechnologiques.

Les solvants reportés dans le tableau 1 ci-dessous sont utilisables en tant que solvant initial au sens de l'invention.

Tableau 1

SOLVANTS INITIAUX	δ en $((\text{cal/cm}^3)^{1/2})$
Acétate de monoéthylène d'éthylèneglycol	9,6
Acétone	9,8
Butyronitrile	9,7
Chlorobenzène	9,6
Chloroéthylène	9,8
Chlorure de méthylène	9,9
Cyclohexanone	9,9
Diacétone alcool	10,2
Dioxane	10,0
Disulfure de carbone	10,0
Ethyl-2-hexanol	9,8
Isophorone	9,7
Lactate de <i>n</i> -butyle	9,7
Lactate d'éthyle	10,5
Méthylisobutylcarbinol	9,7
Méthylisobutylcarbinol	9,7
Monobutyléther de diéthylèneglycol	10,0
Nitro-2-propane	10,0
o-dichlorobenzène	10,0

Les solvants initiaux préférés sont le butyronitrile, l'isophorone, le lactate de *n*-butyle, le méthylisobutylcarbinol, le chloroéthylène, l'éthyl-2-hexanol, le chlorure de méthylène, le cyclohexanone et, plus particulièrement, l'acétone.

Un solvant initial de l'invention est, de préférence, miscible à l'eau.

Les inventeurs ont observé que l'efficacité du procédé selon l'invention était conditionnée par la quantité d'eau résiduelle présente à la surface du PSE ou absorbée par le PSE. On estime que le PSE a la capacité d'absorber de 5 à 50 g d'eau par m² de surface de contact. Cette absorption est d'autant plus importante que la granulométrie des billes unitaires est faible et que la surface du PSE est altérée par les déchirures ou le broyage des déchets.

L'absorption d'eau s'effectue en surface et par capillarité. Il en résulte un gradient de concentration en eau sur les parties périphériques du PSE qui limite la cinétique de densification.

L'eau résiduelle présente l'inconvénient d'inhiber localement l'efficacité du solvant initial. La vitesse de densification, c'est-à-dire la cinétique de transformation du PSE par le solvant initial est, par exemple, diminuée de 50 % lorsque le solvant initial contient 1 % massique d'eau.

Or, en général, le traitement des déchets de PSE souillés impose une étape de lavage par jet d'eau pour se débarrasser des impuretés organiques et autres incrustations.

Cette étape peut être suivie d'un séchage thermique du PSE, cependant cette étape est consommatrice d'énergie et doit être contrôlée étroitement pour éviter des échauffements locaux pouvant dégrader le PSE.

Dans le but de proposer un procédé pouvant être mis en œuvre dans une enceinte de taille réduite comme, par exemple, une camionnette pouvant aller d'un point de collecte à l'autre, les inventeurs ont prévu différentes solutions pratiques pour se débarrasser de l'eau résiduelle.

Ainsi, selon un mode préféré de l'invention, le procédé de solubilisation du PSE décrit plus haut comprend une étape préalable selon laquelle on lave le PSE avec une solution de solvant initial contenant de l'eau, par exemple, une solution d'acétone, d'éthanol ou de propanol ou tout autre

solvant initial de l'invention. Cette solution permet d'éliminer l'eau résiduelle de surface ou absorbée dans le PSE, sans modification du PSE avant traitement.

Un solvant initial de l'invention est donc, de préférence, un solvant miscible à l'eau permettant de préparer une solution aqueuse dudit solvant pour laver le PSE, tel que l'acétone.

La solution de lavage préalable du PSE est préférentiellement une solution d'acétone contenant de 5 à 40 % d'eau, plus préférentiellement 10 à 30 %.

Un solvant initial tel que l'acétone ($\delta = 9,8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$), permet d'obtenir par la suite une solution vraie à faible coût dans la mesure où le volume de solvant initial utilisé est généralement supérieur au volume de solvant complémentaire (rapport supérieur à 1). Une telle solution vraie présente de nombreux avantages, parmi lesquels on peut citer une moindre inflammabilité, une faible toxicité et une stabilité physico-chimique d'au moins deux années en fût approprié. En outre, l'utilisation d'un tel solvant permet aux instruments servant à manipuler le gel obtenu à partir du PSE, d'être lavés à l'eau. Quand le PSE est traité avec de l'acétone ou bien un autre solvant initial préféré, le gel obtenu peut être conservé exposé aux intempéries sans que le produit ne perde ses qualités ou ne présente de risque pour l'environnement.

Selon un autre mode préféré de l'invention, l'étape 1) du procédé de solubilisation consistant à mettre en contact le PSE avec au moins un solvant initial, est effectuée en présence d'un sel anhydre permettant de piéger l'eau résiduelle absorbée par le PSE ou présent à la surface du PSE. De préférence, le sel anhydre est de type sulfate de calcium. Le sel anhydre peut être immergé directement dans le solvant afin de déshydrater celui-ci, notamment lorsque une solution de solvant et d'eau a été préalablement utilisée pour le lavage du PSE, ou alors il peut être contenu dans des cartouches au travers desquelles ont fait circuler le solvant utilisé. Cette seconde possibilité permet le recyclage du solvant, mais aussi celui du sel anhydre contenu dans la cartouche, car la cartouche peut être changée et le sel qu'elle contient déshydraté. En général, on ajoute 1 à 10% de sel anhydre dans le solvant, de préférence 5 à 10 %. La quantité d'eau captée est de l'ordre de 0,1 à 0,4 g

d'eau par gramme de sel anhydre.

Lorsque que le solvant complémentaire est mis en œuvre après le solvant initial, son adjonction peut avoir lieu immédiatement après la formation du gel ou seulement plus tard, par exemple après acheminement du gel sur un autre site industriel de transformation.

Un solvant complémentaire approprié pour la présente invention se situe préférentiellement dans la gamme de δ variant de $8,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ à $9,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, plus préférentiellement entre $8,7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ et $9,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

Le solvant complémentaire est de préférence choisi parmi les cétones comprenant au moins 3 atomes de carbone, tels que la méthyléthylcétone (MEK), les composés aliphatiques halogénés, tels que le trichloroéthane, les esters organiques, tel que l'acétate d'éthyle, ou les alcools aromatiques, tel que le phenylcarbinol.

Le tableau 2 ci-après donne, à titre indicatif, une liste de solvants pouvant être utilisés en tant que solvants complémentaires.

Tableau 2

SOLVANTS COMPLEMENTAIRES	δ en $((\text{cal/cm}^3)^{1/2})$
1,1,1-trichloroéthane	8,6
1-Chlorobutane	8,5
Acétate d'amyle	8,5
Acétate de méthyle	9,6
Acétate de <i>n</i> -butyle	8,5
Acétate de propyle	8,6
Acétate d'éthyle	9,1
Acide butyrique	9,2
Benzène	9,1
Chloroforme	9,2
Chlorure de cyclohexyle	9,0
Cyclohexylamine	9,0
Diéthylcétone	8,8

SOLVANTS COMPLEMENTAIRES	δ en $((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$
Diéthylsulfure	8,5
Ethylbenzène	8,8
Furanne	9,1
Méthylal	8,5
Méthyléthylcétone	9,3
Méthylisoamylcétone	8,5
Méthylisobutylcétone	8,6
Méthylpropylcétone	8,9
Oxyde de mésityle	9,2
Styrène	9,3
Tétrahydrofuranne	9,5
Tétraline	9,5
Toluène	8,9
Xylène	8,8

Les solvants complémentaires permettent d'obtenir une bonne homogénéité et une stabilité physique satisfaisante de la solution vraie selon l'invention.

Les caractéristiques physico-chimiques des solvants mis en œuvre dans le cadre du procédé de l'invention sont choisis de sorte à respecter les exigences réglementaires ou législatives, d'hygiène et de sécurité. Ainsi, ils ne présentent pas de toxicité ou de nocivité incompatible avec les applications techniques envisagées.

Les solvants complémentaires les plus appropriés sont les suivants : le cyclohexamine, l'acétate d'éthyle, l'acide butyrique, le chloroforme, l'oxyde de mésityle, le méthyléthylcétone, le 1-chlorobutane, l'acétate d'amyle, l'acétate de *n*-butyle, le méthylal, la méthylisoamylcétone, la méthylisobutylcétone, l'acétate de propyle, la diéthylcétone, l'éthylbenzène et le xylène.

Parmi ces solvants, l'acétate d'éthyle est préféré.

Le solvant initial représente généralement entre 10 % et 70 %, de

préférence entre 30 % et 70 % du volume de la solution vraie finale, et la quantité de solvant complémentaire représente entre 10 % et 70 %, de préférence entre 10 % et 50 % du volume de ladite solution vraie finale.

En général, la proportion de solvant complémentaire représente entre 1 % et 30 %, de préférence entre 15 % et 30 % du volume du solvant initial ; plus généralement, le rapport en volume entre solvant(s) initial(aux) et solvant(s) complémentaire(s) est supérieur à 1.

La quantité de PSE utilisée pour l'invention est habituellement comprise entre environ 0,2 et 1 kg par litre de solvant initial, et de préférence entre 0,5 et 1 kg.

Typiquement, le procédé de l'invention fait intervenir l'acétone en tant que solvant initial et l'acétate d'éthyle en tant que solvant complémentaire.

Il peut également faire intervenir l'acétone et la méthyléthylcétone (MEK), ainsi que toute combinaison d'au moins un solvant initial pris parmi la liste figurant dans le tableau 1 avec au moins un solvant complémentaire pris dans la liste figurant dans le tableau 2, sans se limiter toutefois à ces seuls solvants.

L'utilisation d'un lubrifiant non gras, tel que le glycérol, qui était prescrite dans la demande de brevet antérieure WO 99/07776, n'est pas nécessaire pour la mise en œuvre du procédé de la présente invention. En effet, un tel lubrifiant présente l'inconvénient de limiter considérablement l'action du solvant complémentaire et donc la formation d'une solution vraie. En l'absence de glycérol, le procédé est plus efficace et consomme moins de solvant complémentaire, ce qui, sur le plan économique, entre autre, rend le procédé plus avantageux.

La présente invention a encore pour objet une composition permettant la solubilisation du PSE, susceptible d'être mise en œuvre aux fins du procédé de l'invention.

Cette composition comprend :

- un solvant initial permettant de faire passer le PSE d'un état solide expansé à celui de gel ;
- au moins un solvant complémentaire distinct du solvant initial, permettant la

solubilisation complète dudit gel de manière à obtenir une solution vraie.

La nature, les quantités et les proportions de chacun des composants présents dans cette composition sont telles que définies précédemment aux fins de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

L'invention consiste également en une solution vraie susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention.

Cette solution vraie est caractérisée en ce qu'elle contient :

- du polystyrène ;
- un solvant initial permettant de faire passer le PSE, d'un état solide expansé à celui de gel ;
- au moins un solvant complémentaire distinct du solvant initial, permettant la solubilisation complète dudit gel de manière à obtenir une solution vraie.

On considère que 1 kg de solution vraie comprend de préférence entre 0,2 et 0,8 kg de PSE, plus préférentiellement, entre 0,3 et 0,6 kg de PSE.

La solution vraie peut comprendre des additifs, en particulier un plastifiant tel ceux cités ci-après, de préférence dans une proportion comprise entre 5 % et 20 % en volume par rapport au volume total et plus préférentiellement entre 10 % et 15 % en volume par rapport au volume total.

La solution vraie peut également contenir un agent tackifiant, telle que de la colophane, dans une proportion qui varie de préférence entre 10 % et 20 % en volume par rapport au volume total.

Une solution vraie selon l'invention peut être utilisée pour préparer différents produits, qui constituent un autre objet de l'invention.

Ces produits peuvent consister en une peinture, du mastic, du joint d'étanchéité, du vernis, une résine, de la peinture ou de la laque, ou un adhésif. Pour préparer de tels produits on utilise la solution vraie de l'invention, à laquelle on peut ajouter un ou plusieurs additifs tels qu'un colorant, un pigment, un agent tackifiant tel que la colophane, un agent de cohésion, tel qu'un alcool comme l'éthanol, une charge pour augmenter le volume ou un plastifiant, qui peut être requis pour conférer la souplesse désirée.

Les plastifiants préférés appartiennent aux classes de produits suivants : dialkylphtalates, diarylphtalates, dialkylarylphtalates, triaryli-

phosphates, triarylalkylphosphates et trialkylphosphates. Des exemples de produits de ces classes pouvant convenir sont mentionnés dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3

CLASSE	PRODUITS TYPES
Dialkylphthalates	Diméthylphthalate
	Diéthylphthalate
	Dibutylphthalate
	Diisobutylphthalate
	Diisooctylphthalate
	Didécylphthalate
	Diheptylphthalate
	Dinonylphthalate
	Ditridécylphthalate
	Diphénylphthalate
Diarylphthalates	Dicyclohexylphthalate
Dialkylarylphthalates	Butylbenzylphthalate
Triarylphosphates	Tricrésyl
	Trixylylphosphate
	Diphénylcrésylphosphate
	Triphénylphosphate
Triarylalkylphosphates	Diéthylhexylphénylphosphate
Trialkylphosphates	Tributylphosphate
	Tridiéthylhexylphosphate

Le phtalate de dioctyle (DOP) est un plastifiant préféré.

La présente invention concerne aussi l'utilisation de la solution vraie selon l'invention pour la préparation d'un article composite solide, pâteux ou liquide.

Ces articles préparés à partir de la solution vraie peuvent consister en des produits pâteux ou liquides tels des adhésifs, notamment pour bois et papier, des vernis, des enduits, des joints d'étanchéité, des peintures et

des laques ainsi que des produits solides consistant notamment en des panneaux de particules agglomérées.

L'article liquide ou pâteux peut consister en un produit palable pour la protection temporaire des vitres, des vernis hydrophobes pour tuiles de couverture, des joints souples provisoire pour les bâtiments, de nouvelles colles.

Un adhésif selon l'invention peut comprendre un mélange de plusieurs solutions vraies obtenues selon le procédé de l'invention, ou une solution vraie avec un solvant organique supplémentaire approprié.

Un adhésif selon l'invention peut en outre contenir des agents anti-UV.

La solution vraie peut aussi être utilisée pour régénérer ou synthétiser un polymère ou copolymère à base de styrène sous une forme expansée ou non expansée.

Les exemples présentés ci-après illustrent l'invention.

EXEMPLE 1: préparation du PSE en vue de son traitement chimique

Des caisses usagées de PSE ayant servi pour le transport réfrigéré de denrées alimentaires (ex:poisson) ont été récupérées en vue de leur transformation par le procédé de solubilisation de l'invention. Les caisses ont été débarrassées des éléments hétérogènes pouvant les entourer tels que le papier, des éléments de visserie ou d'emballage plastique, puis passées au jet d'eau de sorte à éliminer les impuretés organiques et autres incrustations. Comme évoqué dans la description, l'eau résiduelle à la surface du PSE ou absorbée par le PSE rend localement l'action du solvant initial inefficace lors de la transformation chimique du PSE.

Il a été entrepris, comme le montre le tableau 4 ci-après, des essais de lavage et de rinçage des caisses préparées ci-dessus avec une solution d'acétone dans laquelle on a fait varier le pourcentage d'eau. Cette expérience a été réalisée afin de déterminer l'influence de la teneur en eau de la solution de lavage sur la vitesse de densification, c'est-à-dire de solubilisation, du PSE.

Tableau 4 : influence de la teneur en eau dans l'acétone de rinçage sur la vitesse de densification

L cm	l cm	H cm	S cm ²	Masse avant (sec)	Masse après (mouillé)	ΔM (g)		Temps (s) de densification dans la solution à base d'acétone	$t_{surface}$
10.00	2.00	2.00	88.00	0.64			lémoïn	18	18
11.00	2.00	2.00	96.00	0.86	1.52	0.66	lémoïn humide, 30 s dans eau dure	71	64
11.00	2.00	2.00	96.00	0.79	1.33	0.54	30 s dans eau dure, rinçage-arrosage 20 cc acétone 5% eau	32	29
11.00	2.00	2.00	96.00	0.87	1.37	0.50	30 s dans eau dure, rinçage-arrosage 20 cc acétone 10% eau	30	27
10.00	2.00	2.00	88.00	0.97	1.31	0.33	30 s dans eau dure, rinçage-arrosage 20 cc acétone 15% eau	55	55
8.00	2.00	2.00	72.00	0.58	1.98	1.40	30 s dans eau dure, rinçage-arrosage 20 cc acétone 20% eau	55	68
8.00	2.00	2.00	72.00				30 s dans eau dure, rinçage-arrosage 20 cc acétone 30% eau	55	68
8.00	2.00	2.00	72.00				30 s dans eau dure, rinçage-arrosage 20 cc acétone 40% eau	infini	infini
8.00	2.00	2.00	72.00				30 s dans eau dure, rinçage-arrosage 20 cc acétone 50% eau	infini	infini

L, l: Longueur, Largeur, Hauteur du volume de PSE traité

Lorsque le PSE est propre et sec (témoin) et que le solvant initial utilisé est de l'acétone, le temps de densification est de l'ordre de 18 secondes. Lorsque le PSE est lavé dans de l'eau pendant 30 secondes, le temps de densification passe à 64 secondes. Si on rince, ce même PSE lavé à l'eau dure avec une solution d'acétone contenant 5 % d'eau, le temps de densification est réduit à 29 secondes.

Il apparaît donc qu'une étape préalable de lavage avec une solution d'acétone contenant de l'eau permet de traiter du PSE de récupération mouillé ou souillé, sans gêner de manière significative la procédure de solubilisation qui va suivre.

EXEMPLE 2 : transformation du gel en solution vraie

1/ Formulations et propriétés du gel

Les solutions vraies décrites ci-après ont été obtenues en solubilisant, dans un premier temps, 1,33 kg de PSE préalablement lavé et séché par circulation d'air forcée à température ambiante dans 1 kg d'une solution comprenant 98,7 % d'acétone et 1,3 % d'éthanol (% V/V).

On obtient ainsi un gel présentant un extrait sec de 57 %, dont les propriétés physiques et mécaniques sont résumées ci-après :

- Propriétés physiques

Le gel se présente sous la forme d'un corps biphasique caractérisé par l'existence d'une première phase constituée d'un mélange transparent de liquides, dit surnageant, et d'une deuxième phase constituée d'une matière condensée opaque, sans réelle cohésion.

- Propriétés adhésives

Des essais comparatifs ont été réalisés afin d'évaluer les performances mécaniques du gel en tant qu'adhésif.

Pour cela, des essais mécaniques de rupture ont été effectués à l'aide d'assemblages de substrats en contre-plaqué "standard", mis en contact

avec l'adhésif à tester, qu'on soumet à des contraintes graduelles de plus en plus forte. A la rupture, on mesure le déplacement relatif des parties assemblées au moment de la rupture.

Le gel a été utilisé pour réaliser un tel assemblage avec deux grammages différents : 150 g/m² ou 300 g/m².

A titre de comparaison, le même protocole a été appliqué à un assemblage réalisé avec une colle néoprène classique commercialisée sous la marque BOSTIK®. Les résultats obtenus pour les deux types d'adhésifs sont reportés dans le tableau 5, ci-dessous.

Tableau 5 :
Caractéristiques mécaniques du gel et de la colle BOSTIK®

Adhésif	Grammage g/ m ²	Contrainte à la rupture (MPa)	Déplacement à la rupture (mm)
Gel	150	1,5	0,9
	300	48	1,4
BOSTIK	150	0,3	1,5
	300	0,3	1,7

Lorsqu'on utilise un grammage de 150 g/m² de gel, la contrainte à la rupture est évaluée à environ 1,5 MPa (N/ mm²) contre 0,3 MPa pour les assemblages similaires réalisés avec la colle BOSTIK®.

Le gel est donc plus résistant que la colle BOSTIK® (niveaux de contrainte nettement supérieurs à la rupture). Il est très cohésif.

Cependant, l'adhésif BOSTIK® présente une déformation à la rupture environ 2 fois supérieure à celui du gel. Par rapport à BOSTIK®, le gel est donc beaucoup moins souple. Le film obtenu avec le gel est donc cohésif mais fragile, ce qui constitue un handicap en cas de réception de contraintes non axiales (pelage, étirage, ...) et/ou harmoniques (choc, vibrations, ...).

2/ Obtention d'une solution vraie

On a préparé une solution vraie conforme à l'invention en utilisant le gel formé au point 1/ ci-dessus, auquel on a ajouté soit de la méthyléthylcétone (MEK), soit de l'acétate d'éthyle dans des proportions telles qu'on obtient une solution homogène. Les solutions vraies obtenues sont utilisées dans les exemples ci-après.

3/ Analyse de la solution vraie par mesure du temps ouvert et de la facilité d'enduction :

Le temps ouvert (ou temps d'assemblage ouvert) désigne la durée maximum après enduction durant laquelle l'encollage est efficace.

La facilité d'enduction est dépendante de la fluidité et de l'homogénéité de la colle.

Dans les adhésifs en solution organique, le temps ouvert limite correspond à la disparition par évaporation d'un pourcentage de solvant tel que le film perd ses propriétés tackifiantes (pégosité), ce qui fait qu'il ne développe plus d'interaction avec le substrat qu'il devrait coller.

Lors des essais de formulations, l'acétate d'éthyle et le MEK ont été incorporés dans le gel tel que décrit plus haut, en tant que solvant complémentaire, à raison de 0 % à 25 % du volume du gel.

Les tableaux 6 et 7 ci-après récapitulent le temps ouvert et la facilité d'enduction obtenus pour chacune des formulations.

Tableau 6 :
Effet de l'acétate d'éthyle

Ajout d'acétate d'éthyle au gel (en % vol)	Temps ouvert	Enduction
0	20 secondes	Difficile et irrégulière
5	20 secondes	Amélioration perceptible
10	60 secondes	Facile et régulière
15	90 secondes	Facile et régulière
20	120 secondes	Facile et régulière
25	120 secondes	Facile et régulière

Tableau 7 :
Effet du MEK.

Ajout de MEK au gel (en % vol)	Temps ouvert	Enduction
0	20 secondes	Difficile et irrégulière
5	20 secondes	Difficile et irrégulière
10	60 secondes	Amélioration
15	90 secondes	Facile et régulière
20	120 secondes	Facile et régulière
25	120 secondes	Facile et régulière

L'acétone étant un solvant très volatil, sa disparition par évaporation lorsqu'il est déposé en fine couche est très rapide. Le gel a donc un temps ouvert qui est faible.

Les résultats rapportés dans les tableaux 6 et 7 montrent que lorsque on ajoute à l'acétone un pourcentage croissant d'acétate d'éthyle (tableau 6) ou de MEK (tableau 7), on observe dans les deux cas, une

augmentation sensible de la durée du temps ouvert.

L'addition de solvant complémentaire permet donc d'obtenir un temps ouvert environ 4 fois supérieur à celui obtenu pour le gel.

On constate que l'acétate d'éthyle permet d'améliorer sensiblement l'enduction à partir d'une concentration d'acétate d'éthyle de 5 %, et conduit à une enduction parfaite avec une concentration de 10 %.

4/ Mesure de viscosité- compatibilité des solvants

La compatibilité d'un solvant complémentaire avec le gel peut être évaluée en mesurant la viscosité de la solution vraie. Plus le solvant et le gel sont compatibles, plus la solution vraie obtenue est fluide, à extrait sec équivalent.

Des mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide des solvants complémentaires MEK, acétate d'éthyle et trichloroéthane. Les mesures ont été effectuées avec un viscosimètre BROOKFIELD DV II+, avec mobile S84. L'essai a été réalisé à température ambiante et à une vitesse de 6 tours / minute.

Les résultats obtenus avec différents volumes de solvants, sont reportés dans le tableau 8, ci-dessous :

Tableau 8 :

Effet des solvants complémentaires sur la viscosité (en mPa.s.)

	7 % en volume	15 % en volume
Trichloroéthane	65 000	28 300
MEK	Non mesurable (hors gamme)	17 200
Acétate d'éthyle	13 000	10 000

Les résultats obtenus montrent qu'à des volumes relativement faibles d'acétate d'éthyle, il est possible d'obtenir une solution vraie dont la viscosité est compatible avec la fabrication d'adhésif. Les quantités de MEK et de trichloroéthane doivent bien plus importantes pour obtenir une viscosité

équivalente.

EXEMPLE 3 : Propriétés mécaniques de la solution vraie

Une solution vraie obtenue à partir du gel de l'exemple 1 auquel on a ajouté 15% d'acétate d'éthyle, a été testée afin de déterminer sa résistance à une contrainte mécanique de plus en plus forte, ainsi que sa déformation à la rupture.

Un test de cisaillement simple de deux éprouvettes de pin de dimension 100 x 24 x 5 mm a été réalisé pour une surface de collage de 25 x 24 mm², soit 6 cm² pour un grammage en encollage simple (enduction sur une seule face) de 300 mg.m⁻².

Le même test a été réalisé en utilisant une colle vinylique commercialisée sous la marque RAKOLL® 6XL-3/F-Neu.

Les résultats de ces deux essais de traction à 1 mm/min⁻¹ sur éprouvette en pin sont reportés dans le tableau 9.

Tableau 9 :
Performances mécaniques de la solution vraie

Adhésif	Contrainte maximale (MPa)	% déformation à la rupture	Remarques
Solution vraie	2,9 ± 0,3	2,8 ± 0,1	Rupture cohésive dans l'adhésif
RAKOLL®	2,7 ± 0,7	4,0 ± 0,3	Rupture cohésive dans l'adhésif

Pour les deux types d'adhésif, solution vraie et RAKOLL® on observe une rupture cohésive dans l'adhésif. Cette rupture intervient pour une valeur de contrainte maximale située dans les deux cas autour de 2,5 MPa.

Les résultats des tests montrent que la déformation à la rupture est considérablement améliorée lorsqu'on ajoute de l'acétate d'éthyle au gel. L'adjonction de 15 % d'acétate d'éthyle permet de passer d'une déformation de 1,4 % dans le cas du gel seul (voir exemple 2, c'est à dire sans solvant

complémentaire), à 2,8 % dans le cas où l'on ajoute le solvant complémentaire.

EXEMPLE 4 : Ajout d'agents plastifiants et de résines tackifiantes à la solution vraie

Le dioctylphtalate (DOP), a été testé en tant qu'additif pour une solution vraie obtenue à partir d'un gel selon l'exemple 2 auquel on a ajouté 12 % d'acétate d'éthyle.

Le DOP se présente sous forme d'un liquide, dont le point d'ébullition est de 365°C et dont le point de solidification est de -50°C.

On a fait varier le pourcentage de DOP dans la solution vraie.

Le mode opératoire pour tester les propriétés mécaniques de l'adhésif obtenu est le même que celui exposé dans l'exemple 3.

Les paramètres mécaniques obtenus pour les différentes formulations comprenant un % variable de DOP, sont reportés dans le tableau 10, ci-après.

Tableau 10 :

Effet du DOP sur les propriétés mécaniques de la solution vraie

% massique acétate éthyle	% massique DOP	% massique gel	Contrainte à la rupture (MPa)	% déformation à la rupture	Remarques
12	8	80	2,61 ± 0,08	1,4 ± 0,2	Rupture cohésive de l'adhésif
12	12	76	2,31 ± 0,43	1,3 ± 0,2	Rupture cohésive nette
12	13	75	1,34 ± 0,14	1,2 ± 0,2	Rupture cohésive moins nette ; Bonne souplesse
12	15	73	0,33 ± 0,22	1,2 ± 0,2	Rupture cohésive moins nette ; Bonne souplesse

Essai de traction à 1 mm.min⁻¹, sur éprouvettes en pin, grammage de 300g.m⁻², par simple encollage.

Les résultats montrent que l'addition de DOP à hauteur de 13 % en volume de la solution finale permet un gain de souplesse (rupture cohésive moins nette) pour ce type de formulation.

De même, il est apparu que l'ajout d'une quantité croissante de colophane brute en tant qu'additif dans la solution vraie obtenue selon l'exemple 2 en ajoutant 24 % d'acétate d'éthyle (tableau 11), permettait de diminuer la résistance mécanique de l'adhésif obtenu. Cela indique que la colophane, dans une certaine mesure, permet également de plastifier la solution vraie tout en augmentant son pouvoir adhésif.

Tableau 11 :

Effet de la colophane sur les propriétés de la solution vraie

% massique d'acétate d'éthyle	% massique en colophane brute	contrainte maximale (MPa)	% déformation à la rupture	Remarques
24	4	$1,8 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,1$	Rupture cohésive
24	8	$1,7 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,1$	Rupture cohésive
24	18	$1,1 \pm 0,7$	$0,7 \pm 0,1$	Rupture cohésive moins nette

Essais de traction à 1 mm.min^{-1} , sur éprouvettes en pin, grammage de 300 g.m^{-2} par simple encollage.

EXEMPLE 5 : Influence du glycérol sur l'obtention de la solution vraie.

Dans la demande WO 99/07776, il est indiqué qu'un lubrifiant non gras comme le glycérol permet d'obtenir un magma pâteux présentant un état de surface non collant, ce qui est avantageux au regard de la manipulation dudit magma et de son transport.

Pour évaluer l'impact du glycérol sur l'obtention en mode direct (le solvant initial et le solvant complémentaire sont utilisés de manière simultanée) de la solution vraie, on a traité du PSE d'une part avec une composition A comprenant 15 % d'acétate d'éthyle, 80 % d'acétone et 5 % d'eau et d'autre part une composition B comprenant 15 % d'acétate d'éthyle, 80 % d'acétone et 5 % de glycérol.

Chaque composition a été placée sous agitation dans un Becher de 5 litres.

De manière assez inattendue, à viscosité égale, on s'est aperçu que la quantité de PSE dissout à l'aide de la composition A était nettement supérieure à la quantité de PSE dissoute à l'aide de la solution B comprenant du glycérol.

On observe donc ici un impact négatif du glycérol sur l'efficacité du traitement du gel par l'acétate d'éthyle.

EXEMPLE 6 : formulations de produits élaborés à base de solution vraie.

La solution vraie mise en œuvre pour préparer les produits décrits ci-après, comprend 85 % en volume de gel tel que défini dans l'exemple 2 et 15 % en volume de MEK.

a) vernis hydrophobe pour tulles de couverture

Le vernis pour tulle de couverture obtenu en mélangeant :

- 20 % de solution vraie ;
- 78 % de MEK ;
- 1,5 % de DOP ; et
- 0,5 % de Tinuvin® (anti-oxydant).

b) Mastic

Un mastic est obtenu en mélangeant :

- 30 % de solution vraie ;
- 27 % d'Hexolit® AP 422 (Clariant) ;
- 21 % de charge (ex : talc ou craie) ;
- 14 % de DOP ;
- 4 % de tackifiant (ex : ester de colophane) ;
- 3 % de colorant blanc (ex : oxyde de titane) ; et
- 1 % de couleur (colorant commercial pour peinture à l'huile).

c) Polymères souples propices au moulage et qui incorporent différentes natures de charges

- 30 % de solution vraie ;

- 52 % de charges (ex : talc, craie, fibres....)
- 14 % de DOP ;
- 3 % de colorant blanc (ex : oxyde de titane) ; et
- 1 % de couleur (colorant commercial pour peinture à l'huile).

d) panneau de particule ignifugé sans halogène

Un panneau de particule est obtenu en mélangeant :

- 13 % de solution vraie ;
- 36 % de particules de bois ;
- 9 % de MEK ;
- 40 % d'Hexollt® APP 750 (Clariant) ; et
- 2 % d'une solution SBS comprenant 70 % de MEK et 30 % d'Evoprène® 027.

e) Panneau de particule ignifugé M1 avec halogène

- 40 % d'héxabromocyclododécane
- 36 % de particules de bois ;
- 21.6 % de solution vraie
- 2.4 % d'une solution SBS comprenant 70 % de MEK et 30 % d'Evoprène® 027.

f) protection pelable pour vitres

Une protection pelable pour vitres est obtenue en mélangeant

- 54 % de solution vraie ;
- 27 % de MEK ;
- 14 % de DOP ;
- 5 % d'essence de térébenthine.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de solubilisation du polystyrène expansé (PSE), caractérisé en ce que :

- i) on met en contact le PSE avec au moins un solvant initial permettant de faire passer le PSE d'un état solide expansé à celui d'un gel ; et
- ii) on met en contact ledit gel avec au moins un solvant complémentaire, distinct du solvant initial, permettant la solubilisation dudit gel de manière à obtenir une solution vraie.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les étapes i) et ii) sont effectuées successivement dans cet ordre ou simultanément.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il ne comporte pas la mise en œuvre d'un lubrifiant non gras, tel le glycérol.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de solvant initial représente entre 10 % et 70 %, de préférence entre 30 % et 70 % du volume de la solution vraie obtenue, et la quantité de solvant complémentaire représente entre 10 % et 70 %, de préférence entre 10 % et 50 % du volume de la solution vraie obtenue.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la proportion de solvant complémentaire représente entre 1 % et 30 %, de préférence entre 15 % et 30 % du volume de solvant initial.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le solvant initial a un paramètre de solubilité supérieur à $9,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le solvant initial est choisi parmi l'acétone, le butyronitrile, l'isophorone, le lactate de *n*-butyle, le méthylisobutylcarbinol, le chloroéthylène, l'ethyl-2-hexanol, le chlorure de méthylène, et le cyclohexanone.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le solvant initial est l'acétone.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,

caractérisé en ce que le solvant complémentaire a un paramètre de solubilité compris entre $8,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ et $9,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, de préférence entre $8,7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ et $9,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le solvant complémentaire est choisi parmi le cyclohexamine, l'acétate d'éthyle, l'acide butyrique, le chloroforme, l'oxyde de mésityle, le méthyléthylecétone, le 1-chlorobutane, l'acétate d'amylole, l'acétate de *n*-butyle, le méthylal, la méthylisoamyloctone, la méthylisobutyloctone, l'acétate de propyle, la diéthylecétone, l'éthylbenzène et le xylène.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le solvant complémentaire est l'acétate d'éthyle ou la méthyléthylecétone (MEK), ou un mélange d'acétate d'éthyle et de méthyléthylecétone.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le solvant initial est l'acétone et le solvant complémentaire est l'acétate d'éthyle.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce en ce que le solvant initial est l'acétone et le solvant complémentaire est la méthyléthylecétone.

14. Procédé selon l'un quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ledit procédé comprend une étape préalable selon laquelle on lave le PSE avec une solution de solvant initial contenant de l'eau.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'étape i) est effectuée en présence d'un sel anhydre permettant de piéger l'eau résiduelle absorbée par le PSE ou présent à la surface du PSE.

16. Procédé selon la revendication 15, dans laquelle le sel anhydre est de type sulfate de calcium.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans laquelle la solution de solvant initial pour laver préalablement le PSE est une solution d'acétone contenant de 5 à 40 % d'eau, de préférence 10 à 30 %.

18. Composition permettant la solubilisation de PSE comprenant

- un solvant initial permettant de faire passer le PSE d'un état solide expansé à un gel ; et
- au moins un solvant complémentaire distinct du solvant initial, permettant la solubilisation complète dudit gel de manière à obtenir une solution vraie.

19. Solution vraie susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

20. Solution vraie selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de PSE par litre de solution finale comprise entre 0,2 et 0,8 kg, de préférence entre 0,3 et 0,6 kg.

21. Solution vraie selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi :

- un agent modificateur pour améliorer les propriétés mécaniques de la solution ;
- un agent tackifiant ;
- un agent de cohésion, tel que de l'alcool ; et
- une charge pour augmenter le volume.

22. Solution vraie selon la revendication 21, dans laquelle l'agent de modification est un plastifiant, tel le DOP, dans une proportion comprise entre 5 % et 20 %, de préférence entre 10 % et 15 % en volume par rapport au volume total de la solution.

23. Solution vraie selon la revendication 21, dans laquelle l'agent tackifiant est la colophane, utilisée dans une proportion comprise entre 10 % et 20 % en volume par rapport au volume totale de la solution.

24. Utilisation d'une solution vraie selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, en tant qu'adhésif.

25. Utilisation d'une solution selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, pour la fabrication de panneaux de particules, de mastic, de joint d'étanchéité, de peinture, de vernis, de protection pelable pour vitres ou de résine.

26. Utilisation d'une solution vraie selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, pour la régénération ou la synthèse d'un polymère ou copolymère à base de styrène.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.